



JP5197214

Biblio

Drawing



## DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPEMENT

Patent Number: JP5197214  
Publication date: 1993-08-06  
Inventor(s): YASUNO MASAHIRO; others: 03  
Applicant(s): MINOLTA CAMERA CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5197214  
Application Number: JP19920009119 19920122  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/113; G03G9/087  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To provide a developer which is not damaged in the electrical charging property for a long period and forms an excellent picture without scattering, etc., of toner by constituting the developer of a carrier coated with a polyolefine resin and the toner.

**CONSTITUTION:** The developer is constituted of the carrier coated with the polyolefine resin which is directly polymerized on the core particle surface, and the toner. Namely the carrier has the constitution in which the surface of the carrier core particle is coated with the polyolefine resin. In this case, the carrier surface is coated with  $\geq 70\%$  preferably  $\geq 90\%$  and more preferably  $\geq 95\%$  polyolefine resin. Electric resistance of the polyolefine resin coated layer which has ruggedness on the surface is set at  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-14}$  OMEGA.cm, preferably at  $10^{-8} - 10^{-13}$  OMEGA.cm and more preferably at about  $10^{-9} - 10^{-12}$  OMEGA.cm. Moreover in the polyolefine layer coating the carrier, fine particles having charge imparting function or fine electrically conducting particles, etc., and an additive may be added.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197214

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

9/087

G 0 3 G 9/ 10

3 5 1

9/ 08

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数11(全 33 頁)

(21)出願番号

特願平4-9119

(22)出願日

平成4年(1992)1月22日

(71)出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 安野 政裕

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 町田 純二

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57)【要約】

【目的】 耐久性、耐スペント性、耐環境性に優れ、長期に渡って安定した帯電性を有し、トナー飛散、かぶり等の生じない良好な複写画像を形成することができる現像剤を提供すること。

【構成】 ポリオレフィン系樹脂被覆キャリアと該キャリアに適したトナーとからなる現像剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯粒子表面で直接重合してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアおよびトナーとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 2】 懸濁重合して得られた少なくとも樹脂、着色剤からなる粒子を加熱し凝集させた後、解砕することによって製造される不定形のトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 3】 単量体を乳化重合して重合体粒子を製造した後、該重合体粒子を凝集させてなるトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 4】 熱可塑性重合体のマトリクスと該マトリクス中に分散してマトリクス相とは相分離している熱可塑性重合体の分散相とを有し、この分散相中に着色剤の実質的に全量が充填されてなるトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 5】 少なくとも高沸点溶剤、該溶剤に溶解もしくは分散した定着用樹脂および着色剤を含有する芯物質および該芯物質の周りに界面重合法および／または *in-situ* 重合法により形成された殻物質からなるカプセルトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 6】 芯粒子の周囲を荷電性を有する樹脂を主成分として成る外殻層で被覆して成るトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャ

リア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 7】 少なくとも着色剤を含有した熱可塑性樹脂粒子を水溶液中に分散せしめた後、該熱可塑性樹脂粒子の平均粒径の  $1/5$  以下なる平均粒径を有する微小粒子を水媒体中において付着固定してなるトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 8】 予め所定の粒子径または平均粒子径を有する合成樹脂粒子を、該樹脂の軟化点以上、軟化点より  $40^{\circ}\text{C}$  高い温度以下に加温した水性媒体中において、攪拌しながら占領にて染色し、脱水乾燥してなるトナーおよび炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 9】 少なくともビニル系化合物よりなる単量体 1 種以上を、該単量体は溶解するが生成する重合体は溶解しない有機溶剤または水／有機溶剤混合物に溶解し、重合させた後、乾燥することにより得られるトナーおよび炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 10】 少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤およびイミダゾール化合物あるいはその誘導体からなるトナーおよび、炭化水素系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

【請求項 11】 有機溶剤に少なくとも結着樹脂とビニル系単量体と重合開始剤とを溶解させ、この溶液を分散媒体液中で分散させて造粒したトナーおよび、炭化水素

系溶媒中で少なくともチタンおよび／またはジルコニウムからなる高活性触媒成分で接触処理されたキャリア芯材表面を、オレフィン系モノマーを有機アルミニウム化合物の存在下に重合し、その際、少なくともカーボンブラックを含有させて形成されたポリオレフィン系樹脂で被覆してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像用現像剤。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷像を現像するための現像剤に関する。さらに詳しくはポリオレフィン系樹脂被覆キャリアおよび該キャリアに適したトナーとからなる静電荷像現像用現像剤に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真用静電潜像現像方式として、絶縁性非磁性トナーとキャリア粒子とを混合することにより、トナーを摩擦帯電させると共に、現像剤を搬送させ、静電潜像と接触させ現像する二成分系現像方式が知られている。このような二成分現像剤の構成成分たるキャリアおよびトナーの種類は多い。通常、現像剤の荷電特性は、トナーとキャリアの組み合わせにより大きく影響されるため、所望する現像特性を満足させるべく、トナーおよびキャリアを採択し、各組み合わせにおいて個々に検討改良される必要がある。特に近年、電子写真方式による複写機、プリンター領域において高信頼性、高耐久性化、さらに安全性等が要求されており、これらの要求を満たす現像剤の設計が望まれているが、現像剤として、上記要求を満足するまでには至っていない。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、ポリオレフィン系樹脂被覆キャリアと共に使用することに適したトナーとからなり、長期にわたり荷電性が損なわれる事なく、トナーの飛散等のない良好な画像を形成できる現像剤を提供することを目的とする。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、芯粒子表面で直接重合してなるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアおよびトナーとからなる静電荷像現像用現像剤に関する。まず、本発明の現像剤を構成するキャリアについて説明する。本発明のキャリアはキャリア芯粒子表面をポリオレフィン系樹脂で被覆した構成をしている。以下、本明細書においてはポリエチレンなる用語をポリオレフィンの用語を代表するものとして使用し、ポリエチレン系樹脂被覆層を有するキャリアについて説明する。

【0005】キャリア芯材としては、静電潜像担持体へのキャリア付着(飛散)防止の点から小さくとも20 $\mu$ m(平均粒径)の大きさのものを使用し、キャリアスジ等の発生防止等画質の低下防止の点から大きくとも100 $\mu$ m

mのものを使用する。具体的材料としては、電子写真用二成分キャリアとして公知のもの、例えばフェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル、コバルト等の金属、これらの金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガン、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム等の金属との合金あるいは混合物、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物および強磁性フェライト、ならびにこれらの混合物等を適用することができる。

【0006】本発明のキャリア表面は、ポリエチレン樹脂で70%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上被覆することが好ましい。被覆率が70%より下回ると、地肌を通してキャリア芯材自体の特性(耐環境性の不安定さ、電気抵抗の低下、帯電の不安定さ)が強く現れ、樹脂被覆の利点を生かせない。キャリア芯材の充填率は約90wt%以上、好ましくは95wt%以上に設定する。充填率は、キャリアの樹脂被覆層厚を間接的に規定するものと解してもよく、キャリア充填率が90wt%より小さくなると、被覆層が厚くなりすぎ、実際に現像剤に適用しても、被覆層のはがれ、帯電量の増大等、現像剤に要求される耐久性、荷電の安定性を満足しない、また、画質的にも細線再現性に劣る、画像濃度が低下する等の問題が生じる。

【0007】ポリエチレン樹脂被覆層厚を比重で、間接的に表わすことも可能である。本発明キャリアの比重は、キャリア芯材の種類に大きく影響されるが、前記キャリア芯材を適用する限りは、3.5~7.5、好ましくは4.0~6.0、より好ましくは4.0~5.5程度の範囲内の値を示す。その範囲外の値であれば、前述したように適切な充填率で被覆されていないキャリアと同様の弊害が生じる。

【0008】本発明の表面に凹凸を有するポリエチレン樹脂被覆層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に設定する。電気抵抗が $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を下回るとキャリアの現像が生じ、画質が低下する。また、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと、トナーを過剰に帯電させるので適正な画像濃度が得られない。電気抵抗は前述のポリエチレン樹脂被覆率、キャリア充填率を間接的に表現しているとみることでもできる。また、本発明のキャリア被覆ポリエチレン層には、荷電付与機能のある微粒子または導電性微粒子等の添加剤を添加してもよい。

【0009】荷電付与機能のある微粒子としては、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、IrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、NbO<sub>2</sub>、PtO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BeOなどの金属酸化物、ニグロシンベース、スピロンブラックTR

Hなどの染料、などを具体例として挙げることができる。導電性微粒子としては、カーボンブラック、アセチレンブラックなどカーボンブラック、SiC、TiC、MoC、ZrCなどの炭化物、BN、NbN、TiN、ZrNなどの窒化物、フェライト、マグネタイトなどの磁性粉等を挙げることができる。金属酸化物、金属フッ化物および金属窒化物の添加は荷電性をより高めることに効果がある。係る効果はこれらの化合物とポリエチレンおよび芯材とで構成される複雑な界面とトナーとの接触により、各成分とトナーとの帯電効果が相乗しあって発現するものとする。カーボンブラックの添加は現像性を高めること、画像濃度が高くコントラストの鮮明な画像を得ることに効果がある。カーボンブラックのような導電性微粒子の添加によって、キャリアの電気抵抗が適度に低下し、電荷のリーク、蓄積がバランスよく行なわれるためと考える。

【0010】従来バインダー型キャリアの特徴の一つとして、ハーフトーンの再現性、階調再現性に優れる点を挙げることができるが、本発明のコーティングキャリアの場合、ポリエチレン樹脂被覆層に磁性粉を添加することにより階調再現性に優れたキャリアが得られる。これはポリエチレンコート層に磁性粉を添加することによってバインダー型キャリアと同様の表面組成となり、荷電性および比重がバインダー型キャリアのそれに近づいたためと考える。ホウ化物、金属炭化物の添加は帯電の立上りに効果がある。

【0011】上記添加剤の大きさ、添加量等は、本発明キャリアの諸特性として本明細書に説明する凹凸性、被覆率、電気抵抗等の諸特性を満足する限り特に限定するものでないが、微粒子の大きさとしては、後述する好ましい本発明のキャリアの製法との関係においては、例えば脱水ヘキサン中で凝集することなく、均一に分散してスラリー状となる粒子径であればよく、具体的には、平均粒径2~0.01 $\mu$ m、好ましくは1~0.01 $\mu$ m程度であればよい。また、上記両微粒子の添加量としても、上述したように一概にその量を規定することはできないが、被覆ポリエチレン樹脂に対して0.1wt%~60wt%、好ましくは1.0wt%~40wt%が適当である。特に、本発明により、充填率を90~97wt%の範囲に設定して使用する場合は、ポリエチレン樹脂被覆層に荷電付与機能のある微粒子、または導電性微粒子等の添加剤を添加することが好ましい。キャリアの充填率が90wt%程度と小さく、被覆層の厚さが比較的厚い場合、係るキャリアを使用して細線の連続コピーを行なうと、その再現性が低下するという問題が発生するが、係る問題が上記添加剤の添加により解決される。

【0012】キャリアの製造は特に限定されるものでなく、公知の方法を適用することができるが、例えば、特開昭60-106808号公報に記載の方法が適している。該公報を本明細書の一部として、ここに引用する。

すなわち、ポリエチレン被覆層は①チタンおよび/またはジルコニウムを含有するとともに、炭化水素溶媒に可溶な高活性触媒成分と②キャリア芯材とを予め接触処理して得られる生成物および③有機アルミニウム化合物を用い、該キャリア芯材の表面にエチレンを重合させて形成することができる。さらに荷電付与機能を有する微粒子または導電性微粒子を添加する場合は、上記ポリエチレン被覆層形成時にそれらの添加剤を添加して存在させておけばよい。このポリエチレン形成方法は、キャリア芯材の表面上に直接ポリエチレン被覆層を形成するので得られる膜は強度、耐久性に優れたものとなる。特に、ポリエチレンの重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ 、好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^5$ 、より好ましくは $5.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ であるとき、樹脂の強度、キャリアとの密着性に優れたポリエチレン樹脂層とすることができる。

【0013】ポリエチレン樹脂層とキャリア芯材との接着性をより高めるために、重合初期は分子量が低くなるような条件で重合を行なうことは有効である。このようにして形成されるポリエチレン被覆層は、その表面が微小な凹凸を有する構造をしている。本発明は、キャリア表面上に形成される被覆膜が上述したようにキャリア表面にポリエチレン樹脂被覆層と同様な凹凸構造、被覆率、充填率、電気抵抗等の条件を満たす限り、他のオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレンも適用可能である。

【0014】本発明の現像剤を構成し、上記ポリオレフィン系樹脂被覆キャリアに適したトナーとしては、(i)懸濁重合して得られた少なくとも樹脂、着色剤からなる粒子を加熱し凝集させた後、解砕することによって製造される不定形のトナー（例えば特開平2-167564号公報、特開平3-273757号公報等）、(ii)単量体を乳化重合して重合体粒子を製造した後、該重合体粒子を凝集させてなるトナー（例えば特開平2-93657号公報等）、(iii)熱可塑性重合体のマトリクスと該マトリクス中に分散してマトリクス相とは相分離している熱可塑性重合体の分散相とを有し、この分散相中に着色剤の実質的に全量が充填されてなるトナー（例えば特開昭62-17753号公報、特願平3-83801号公報、特願平3-182362号公報等）、(iv)少なくとも高沸点溶剤、該溶剤に溶解もしくは分散した定着用樹脂および着色剤を含有する芯物質および該芯物質の周りに界面重合法および/またはin-situ重合法により形成された殻物質からなるカプセルトナー（例えば特開昭58-145964号公報等）、(v)芯粒子の周囲を荷電性を有する樹脂を主成分として成る外殻層で被覆して成るトナー（特開昭61-166553号公報等）、(vi)少なくとも着色剤を含有した熱可塑性樹脂粒子を水溶液中に分散せしめた後、該熱可塑性樹脂粒子の平均粒径の1/5以下なる平均粒径を有する微小粒子を

水媒体中において付着固定してなるトナー（特開平1-257853号公報～特開平1-257857号公報等）、(vii)予め所定の粒子径または平均粒子径を有する合成樹脂粒子を、該樹脂の軟化点以上、軟化点より40°C高い温度以下に加温した水性媒体中において、撹拌しながら染料にて染色し、脱水乾燥してなるトナー

（例えば特開昭63-106667号公報等）、(viii)少なくともビニル系化合物よりなる単量体1種以上を、該単量体は溶解するが生成する重合体は溶解しない有機溶剤または水／有機溶剤混合物に溶解し、重合させた後、乾燥することにより得られるトナー（例えば特開昭61-19602号公報等）、(ix)少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤およびイミダゾール化合物あるいはその誘導体からなるトナー（例えば特開平2-217868号公報等）、(x)有機溶剤に少なくとも結着樹脂とビニル系単量体と重合開始剤とを溶解させ、この溶液を分散媒体液中で分散させて造粒したトナー等を挙げることができる。以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。

#### 【0015】キャリア製造例1

##### (1)チタン含有触媒成分の調製

アルゴン置換した内容積500mlのフラスコに、室温にて脱水n-ヘプタン200mlおよび予め120°Cで減圧(2mmHg)脱水したステアリン酸マグネシウム15g(25ミリモル)を入れてスラリー化する。撹拌下に四塩化チタン0.44g(2.3ミリモル)を滴下後昇温を開始し、還流下にて1時間反応させ、粘性を有する透明なチタン含有触媒成分の溶液を得た。

##### 【0016】(2)チタン含有触媒成分の活性評価

アルゴン置換した内容積1リットルのオートクレーブに脱水ヘキサン400ml、トリエチルアルミニウム1.8ミリモル、ジエチルアルミニウムクロリド0.8ミリモルおよび上記(1)で得られたチタン含有触媒成分をチタン原子として0.004ミリモルを採取して投入し、90°Cに昇温した。この時、系内圧は、1.5kg/cm<sup>2</sup>Gであった。次いで水素を供給し、5.5kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧した後、全圧が9.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保たれるようにエチレンを連続的に供給し、1時間重合を行い70gのポリマーを得た。重合活性は、365kg/g・Ti/Hrであり、得られたポリマーのMFR(190°C、荷重2.16kgに

おける熔融流れ性;JISK7210)は40であった。

【0017】(3)チタン含有触媒成分とキャリア芯材の反応およびエチレンの重合

アルゴン置換した内容積1リットルのオートクレーブに室温にて脱水ヘキサン500mlおよび200°Cで3時間減圧(2mmHg)乾燥した焼結フェライト粉F-300(パウダーテック社製:平均粒径50μm)450gを入れ、上記(1)のチタン含有重合触媒成分をチタン原子として0.01ミリモル添加、1時間反応を行った。その後、オートクレーブ上部ノズルよりケッチェンブラックEC(ライオンアクゾ社製)0.16gを投入した。なお、ケッチェンブラックECは、200°Cにおいて減圧乾燥したものを脱水ヘキサンにてスラリー状としておいたものを使用した。その後、トリエチルアルミニウム1.0ミリモル、ジエチルアルミニウムクロリド1.0ミリモルを添加し、90°Cに昇温した。この時の系内圧は、1.5kg/cm<sup>2</sup>Gであった。次いで水素を供給し、2kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧した後、全圧を6kg/cm<sup>2</sup>Gに保つようにエチレンを連続的に供給しながら58分間重合を行い、全量472gのフェライトおよびケッチェンブラックEC含有ポリエチレン組成物を得た。乾燥した粉末は、均一な灰色を呈し、電子顕微鏡によるとフェライト表面は、薄くポリエチレンに覆われていることが観察された。なお、この組成物をTGA(熱天秤)により測定したところ、フェライト:ポリエチレン:ケッチェンブラックECは、29:1:0.01の重量比であった。さらにここで得られたポリエチレンコートフェライト粒子を目開き75μmのふるいで凝集物を除去すると共に目開き38μmのふるいで遊離ポリエチレン粒子を除去することによりキャリアAを得た。

##### 【0018】(4)キャリアAの諸物性

平均粒径:51μm、フェライト充填率:96.6wt%、キャリア比重:4.53、樹脂層分子量(Mw):8.1×10<sup>18</sup>、電気抵抗:4.5×10<sup>9</sup>Ω・cmであった。

【0019】(5)キャリアBとしてはF-300H(パウダーテック社製)をそのまま使用した。その諸物性平均粒径:50μm、キャリア比重:4.52、電気抵抗:5.6×10<sup>9</sup>Ω・cmであった。

##### 【0020】実施例I-1(トナーI-Aの製造)

成分	重量部
スチレン	60
n-ブチルメタクリレート	35
メタクリル酸	5
2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.5
低分子量ポリプロピレン(ビスコール 605P:三洋化成工業社製)	3
カーボンブラック(MA#8:三菱化成工業社製)	8

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中で撹拌機TKオートホモミクサー(特殊機化工

業社製)を用いて回転数4000rpmで撹拌しながら、温度60°Cで6時間重合反応させ、平均粒径6μmの球状粒子を得た。これとは別にサリチル酸金属錯体(E-8

4;オリエント化学工業社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)を1:1の重量比で水媒体中にてサンドミル(ペイントコンディショナー;レッドデビル社製)を用い予め粉碎しておく。ここで得られたサリチル酸金属錯体/酸化チタンの混合物を上記トナー分散系にトナー固形分100重量部に対し1.5重量部添加後、さらに攪拌を続けトナー粒子表面にサリチル酸金属錯体/酸化チタンを処理した。その後濾過/水洗を繰り返し行った後、この時得られたケーキ状の粒子を熱風乾燥機を用い80℃5時間乾燥することにより、粒子同士を凝集、特に1μm以下の超微粒子を3μm以上の粒子表面に固着、溶解させ、50μm~1mm程度とし、100μm~2mm程度のトナーの凝集体を得た。これをクリプトロンシステム(川崎重工業社製 KTM-X型)10,000rpmにて解砕/表面改質処理を行い、平均粒径6μmの解砕粒子を得、さらにここで得られた解砕粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーI-Aを得た。

【0021】実施例I-2(トナーI-Bの製造)  
実施例I-1の組成に加え、磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製)100gを追加する以外は、同様の組成、方法により平均粒径6μmのトナーI-Bを得た。

【0022】実施例I-3(トナーI-Cの製造)  
ポリエステル樹脂(NE-382;花王社製)100gを塩化メチレン/トルエン(8/2)の混合溶剤400gに溶解し、フタロシアニン顔料5gおよび亜鉛金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)5gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤としてメチルセルロース(メトセルK35LV;ダウケミカル社製)4%溶液60gジオクチルスルホサクシネートソーダ(ニッコールOTP75;日光ケミカル社製)1%溶液5g、ヘキサメタリン酸ソーダ(和光純薬社製)0.5gをイオン交換水1000gに溶解した水溶液中にTKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用い上記均一分散液を平均3~10μmとなるように回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。この懸濁液中に予めメタノールに分散せしめた疎水性シリカ(OX50;日本アエロジル社製)を樹脂100重量部に対し1.0重量部の割合で添加混合し、懸濁粒子表面にシリカ微粒子を付着させた。その後この分散液を乾燥装置(媒体流動乾燥装置MSD;奈良機械製作所社製)を用い溶剤成分を除去しながら乾燥造粒した結果、粒子同士が軟凝集した50μm~1mm程度の凝集体が得られた。これをクリプトロンシステム(川崎重工業社製;KTM-X型)10,000rpmにて解砕/表面改質処理を行い、平均粒径6μmの解砕粒子を得、さらに得られた解砕粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社

製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーI-Cを得た。

### 【0023】評価

#### 1)粒径測定

トナー及びキャリアの平均粒径の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1100(島津製作所社製)を用いて行った。なお、粒径測定は、以下の全実施例においても、この方法によった。また、以下の評価を行うにあたっては、下記表1に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて現像剤とし、市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を用いた。そして、この複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。各評価結果を表1に示す。

#### 【0024】2)帯電量及び不良帯電トナー量

トナー平均帯電量及び不良帯電トナー量の測定は次のようにして行った。まず、現像剤3gをサンプリングし、図1に示す装置を用いて各トナーの帯電量を測定するようにした。ここで、図1に示す装置を用いて各トナーの帯電量を測定するにあたっては、上記のように計量した各現像剤をそれぞれ導電性スリーブ(1)の表面全体に均一になるように載せると共に、この導電性スリーブ(1)内に設けられたマグネットロール(2)の回転数を100rpmにセットした。そして、バイアス電源(3)よりバイアス電圧を0~10kV逐次印加し、5秒間上記導電性スリーブ(1)を回転させ、この導電性スリーブ(1)を停止させた時点での円筒電極(4)における電位 $V_m$ を読み取ると共に、上記導電性スリーブ(1)からこの円筒電極(4)に付着したトナーの重量Mを精密天秤で計量し、このようにして各印加電圧の平均帯電量を求める。これらを集計することにより、現像剤中に含まれるトナーの帯電量分布及び平均帯電量を測定できる。こうして得られた帯電量分布において、トナー平均帯電量の1/5以下のトナー量(重量%)を計算し、その値を不良帯電トナー量(重量%)とした。

#### 【0025】3)画像濃度

画像濃度は、サクラ濃度計PDA65を用いて、ベタ部の濃度を測定した。

### 【0026】

#### 【表1】

実施例	現像剤		帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			帯電不良トナー量(wt%)			画像濃度		
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚
比較例											
実施例1	I-A	A	-15.8	-16.1	-16.0	1.5	0.9	0.8	1.45	1.46	1.46
2	I-B	A	-14.0	-13.8	-14.1	1.7	1.2	0.7	1.48	1.45	1.49
3	I-C	A	-14.2	-14.3	-14.4	1.2	0.9	0.9	1.42	1.49	1.47
比較例1	I-A	B	-16.3	-18.0	-20.9	4.8	6.2	8.1	1.38	1.29	1.15

## 成分

スチレン

350g

n-ブチルメタクリレート

150g

メタクリル酸

20g

t-ドデシルメルカプタン

1.0g

低分子量ポリプロピレン(ビスコール605P;三洋化成工業社製) 10g

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調整した。また、イオン交換水1500g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5g、過硫酸アンモニウム5gを溶解せしめた水分散媒を調整した。この水溶液中に重合組成物を加え攪拌機TKオートホモミクサー

(特殊機化工業社製)を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら、分散させた。次いで、上記の均一分散液を四つ口フラスコに移し窒素置換した後、温度70℃、攪拌速度150rpmで5時間重合せしめ、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)62℃、数平均分子量(M<sub>n</sub>)15000、重量平均分



子量/数平均分子量(Mw/Mn) 1.4の乳化重合液を得た。この乳化重合液1000ml(樹脂成分250g)およびカーボンブラック(MA # 8;三菱化成工業社製) 20g並びにクロム錯塩型染料(S-34;オリエント化学工業社製) 5gの水50wt%スラリー分散液をビーカーに採り、TKオートホモミキサーにより、3500rpmで5分間分散させ、均一な分散混合液とした。別に、1.0wt%の硫酸マグネシウム溶液を調整し、この系を40℃に保ち攪拌しながら、ここへ前記分散混合液を均一滴下して粒子を凝固させた。さらに、系全体を80℃に升温し、凝固力を向上させた。この後常温まで冷却し、濾過/水洗を繰り返し行った後乾燥、解砕、風力分級することにより、平均粒径8μmの粒子を得た。さらにここで得られた解砕粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーI I-Aを得た。

【0028】実施例I I-2(トナーI I-Bの製造)  
実施例I I-1の組成に加え、磁性マグネタイト(EP T-1000;戸田工業社製) 100gを追加する以外は、同様の組成、方法により平均粒径8μmのトナーI I-Bを得た。

#### 【0029】評価

##### 1)帯電の立ち上がり

各現像剤の帯電の立ち上がり特性を評価するにあたっては、各トナー2gに対してキャリア28gを加え、これらをそれぞれ50ccのポリビンに入れ、回転架台において120rpmの回転数で3分間、及び10分間混合し、帯

電量及び帯電不良トナー量を測定した。結果を表2に示す。なお、帯電量の立ち上がり評価は、以下、実施例においてもこの方法によった。また、以下の評価を行うにあたっては、下記表2に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて現像剤とし、市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を用いるようにした。そして、これらの複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。各評価結果を表2に示す。

#### 【0030】2)帯電量

トナー平均帯電量の測定は実施例I-1における方法と同様に行なった。

##### 3)画像上のかぶり

かぶりの評価においては、画像上でかぶりがない場合を○、若干のかぶりがあるが実用上使用可能である場合を△、実用上問題となる場合を×としてランク付けを行った。

##### 4)クリーニング性

クリーニング性を評価するにあたっては、画像上と感光体上において目視で評価を行った。画像上にも感光体上にもクリーニング不良が発生していない場合は○、感光体上に若干のクリーニング不良が発生しているものの画像上には現れていない場合を△、画像上にクリーニング不良が現れている場合を×としてランク付けを行った。△でも実用上可能であるが、○が望ましい。

#### 【0031】

##### 【表2】

10

20

実施例	現像剤		クリーニング性			画像上のかぶり			帯電の立ち上がり	
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	3分	10分
比較例 II-1	II-A	A	○	○	○	○	○	○	-14.9	-15.2
II-2	II-B	A	○	○	△	○	○	△	-13.8	-14.4
比較例 II-1	II-A	B	○	△	×	○	△	×	-11.0	-15.9

【0032】実施例III-1(トナーIII-Aの製造)

分散助剤の製造

内容量10リットルのオートクレーブ内に純水4kg、リン酸三カルシウム80g、およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.12gを加えて水性媒質とし、一方、これに、ベンゾイルパーオキシド(ナイパーB;日本油脂社製)8gをスチレン640gおよびn-ブチルメタクリレート160gの混合液に溶解した液を加えて攪拌した。これにポリエステル樹脂(NE-382;花王社製)1200gを投入し、オートクレーブ内を窒素置換した後系

内温度を60℃に昇温し、その温度を3時間維持して重合開始剤を含む前記単量体をポリエステル樹脂粒子中に含浸させた。次いでt-ブチルパーオキシピバレート(パーバブルPV;日本油脂社製)11.4gをこの懸濁系に投入し、さらに、系内温度を65℃に昇温して2時間保持してポリエステル粒子表面の重合を開始させた。その後、系内温度を90℃に昇温して3時間維持し、重合を完結させた。冷却後、内容物を取り出して酸洗および水洗して改質樹脂粒子(1)を得た。

分散相剤の製造

【0033】内容量10リットルのオートクレーブ内に

純水4kg、リン酸三カルシウム80g、およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.12gを加えて水性媒質とし、これに $\alpha$ -ブチルパーオキシピバレート(パーバブルPV;日本油脂社製)28.6gおよび、ベンゾイルパーオキサイド(ナイパーB;日本油脂社製)20gをスチレン1400gおよび $n$ -ブチルメタクリレート580gおよびメタクリル酸20gの混合液に溶解した液を加えて攪拌した。オートクレーブ内を窒素置換した後系内温度を65℃に昇温し、その温度を3時間維持した。さらに、系内温度の重合を75℃に昇温して3時間保持し、その後系内温度を90℃に昇温して2時間維持し、重合を完結させた。冷却後、内容物を取り出して酸洗および水洗、乾燥して共重合樹脂(2)を得た。

#### ドメイン相の製造

前記共重合樹脂(2)30重量部とフタロシアニン系顔料5重量部とをベント二軸混練装置により140℃で溶融混練した後、フェザーミルにより粗粉碎し着色粒子(3)を得た。

#### 【0034】トナーの製造

着色粒子(3)35重量部、ポリエステル樹脂(NE-382;花王社製)65重量部、サリチル酸金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)3重量部および分散助剤として改質樹脂粒子(1)10重量部を充分混合した後、ベント二軸混練装置により140℃で溶融混練した後、フェザーミルにより粗粉碎し、ジェット粉砕機により微粉細した後、風力分級を行い平均粒径8 $\mu$ mの青色微粉末を得た。さらにここで得られた着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより青色トナーIII-Aを得た。

#### 【0035】実施例III-2(トナーIII-Bの製造)

実施例III-1における共重合樹脂(2)30重量部、カーボンブラック(MA#8;三菱化成工業社製)8重量部、磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製)5重量部とをベント二軸混練装置により140℃で溶融混練した後、フェザーミルにより粗粉碎し着色粒子を得た。さらにここで得られた着色粒子35重量部、スチレン- $n$ -ブチルメタクリレート系樹脂(ハイマーSB

M73;三洋化成工業社製)30重量部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール605P;三洋化成工業社製)5重量部、第4級アンモニウム塩(TP-302;保土ヶ谷化学工業社製)5重量部、分散助剤として改質樹脂粒子(1)10重量部を充分混合した後、ベント二軸混練装置により140℃で溶融混練した後、フェザーミルにより粗粉碎し、ジェット粉砕機により微粉細した後、風力分級を行い平均粒径8 $\mu$ mの青色微粉末を得た。さらにここで得られた着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(R-974;日本アエロジル社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより黒色トナーIII-Bを得た。

#### 【0036】評価

以下の評価を行うにあたっては、下記表3に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、上記実施例III-1及び比較例III-1の現像剤に対しては、市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を用い、一方、実施例III-2の現像剤に対しては、市販の複写機EP-8600(ミノルタカメラ社製)を用いるようにした。そして、これらの複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。各評価結果を表3に示す。

#### 1)帯電量及び不良帯電トナー量

トナー平均帯電量及び不良帯電トナー量の測定は実施例III-1における方法と同様に行なった。

#### 2)飛散量

帯電量測定と同様に調製した現像剤を使用して、デジタル粉塵計P5H2型(柴田化学社製)で測定した。前記粉塵計とマグネトロールとを10cm離れた所に設置し、このマグネトロールの上に現像剤2gをセットした後、マグネットを2,000rpmで回転させた時発塵するトナー粒子を前記粉塵計が粉塵として読み取って、1分間のカウント数(cpm)で表示する。ここで得られた飛散量が100cpm以下を○、300cpm以下を△、300cpmより多い場合を×として3段階の評価を行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○が望ましい。

#### 【0037】

#### 【表3】

実施例 比較例	現像剤		帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			帯電不良トナー量(wt%)			飛 散	
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	10万枚
実施例 III-1	III-A	A	-16.2	-16.1	-15.9	1.0	0.8	0.5	○	○
III-2	III-B	A	14.7	15.0	14.9	0.9	0.6	0.8	○	○
比較例 III-1	III-A	B	-18.0	-15.0	-11.6	6.9	7.2	8.3	△	×

【0038】実施例IV-1(トナーIV-Aの製造)  
 スチレン(和光純薬工業社製;試薬1級)100重量部、  
 2-エチルヘキシルメタクリレート(和光純薬工業社製;  
 試薬1級)100重量部、アゾビスイソブチロニトリル  
 (和光純薬工業社製;試薬1級)3.0重量部を脂肪族炭化  
 水素(アイソパーH;シェル化学社製)300重量部に溶  
 解し、冷却管、攪拌装置のついた四つ口フラスコに入  
 れ、10分間 $\text{N}_2$ ガスをバブリングして、窒素置換し  
 た。次に、75℃に昇温し、6時間攪拌しながら重合を  
 完結した。得られた樹脂は、アイソパーH中に溶けた高  
 粘ちょうな液状であった。次に、この定着用樹脂300

40 gをジクロロメタン/アセトン(重量比3/1)の混合溶  
 媒100gに溶解し、この中に、非磁性フェライトライ  
 ト( $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4$ ;大日精化社製;平均粒  
 径0.1~0.2 $\mu\text{m}$ 、吸油量35cc/100g)を60g入  
 れ、振動ミルで充分混合分散した。この黒色インキ15  
 0gにイソシアネート(タケネートD-102;武田薬品  
 社製)10gを酢酸エチル5gに溶解したものを入れてよ  
 く混合し、黒色インキ-イソシアネート溶液を調製し  
 た。一方、5wt%のアラビアゴム(和光純薬工業社製)水  
 溶液を調製し、氷水中で十分に冷却した。この中に、黒  
 色インキ-イソシアネート溶液を入れ、オートホモミク  
 50

サー(特殊機化工業社製)を用い7,000rpmで回転し、黒色インキを微粒子化し、30分間攪拌を続けた。次に、10wt%ヘキサンメチレンジアミン(和光純薬工業社製)水溶液を20g滴下し、10分間反応させた後、徐々に昇温し、80~90℃に保ち、6時間反応を続けた。反応後、脱水し、純水で3回洗浄を繰り返すことにより、未反応物やアラビアゴム等を水洗にて除去した後、乾燥、分級して平均粒径8 $\mu$ mの黒色粒子を得た。この黒色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(R-972;日本アエロジル社製)を添加しヘンシ

【0039】実施例IV-2(トナーIV-Bの製造)  
スチレン-ブチルメタクリレート共重合体(ハイマーS BM600;三洋化成工業社製)を50wt%含む酢酸エチル/アセトン(重量比3/1)100gに、磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製)50gを混合し、遊星ミルにて1時間混練し、黒色磁性インキを調製した。次にこの黒色磁性インキに脂肪族炭化水素(アイソパーH;シェル化学社製)50gを入れ、充分分散させた。前記混合物に、冷却下でイソシアネート(タケネートD-102;武田薬品社製)10gを酢酸エチル5gに溶解したものを入れてよく混合し、黒色磁性インキ-イソシアネート溶液を調製した。一方、5wt%のアラビアゴム(和光純薬工業社製)水溶液を調製し、氷水中で十分に冷却した。この中に、黒色磁性インキ-イソシアネート溶液を入れ、ホートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用い6,800rpmで回転し、黒色磁性インキを微粒子化し、30分間攪拌を続けた。次に、10wt%ヘキサンメチレンジアミン(和光純薬工業社製)水溶液を20g滴下し、10分間反応させた後、徐々に昇温し、80~90℃に保ち、6時間反応を続けた。反応終了後、脱水し、純水で3回洗浄を繰り返すことにより、未反応物やアラ

ビアゴム等を水洗にて除去した後、乾燥、分級して平均粒径8 $\mu$ mの黒色粒子を得た。この黒色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(R-972;日本アエロジル社製)を添加しヘンシエルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより脂肪族炭化水素溶液含有非磁性カプセルトナーIV-Bを得た。

#### 【0040】評価

下記表4に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて帯電の立ち上がり、帯電量、画像上のかぶり、現像剤の凝集性について評価した。結果を表4に示す。なお、以下の評価を行うにあたっては、市販の複写機EP-8600(ミノルタカメラ社製)を用いるようにした。そして、これらの複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。

#### 帯電の立ち上がり

帯電の立ち上がりは実施例II-1と同様の方法により行なった。

#### 現像剤の凝集性

現像剤の凝集性を評価するにあたっては、耐刷中の現像剤10gをサンプリングし、目開き106 $\mu$ mのふるいを用いてふるい、その残査量を測定した。残査が5wt%未満の場合を○、5wt%以上15wt%未満の場合を△、15wt%以上の場合を×としてランク付けを行った。

#### 画像上のかぶり

かぶりの評価においては、画像上でかぶりがない場合を○、若干のかぶりがあるが実用上使用可能である場合を△、実用上問題となる場合を×としてランク付けを行った。

#### 【0041】

#### 【表4】

実施例	現像剤		画像上のかぶり			現像剤の凝集			帯電の立ち上がり	
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	3分	10分
比較例	IV-A	A	○	○	○	○	○	○	14.1	14.0
実施例 IV-1	IV-B	A	○	○	○	○	○	○	13.5	13.3
比較例 IV-1	IV-A	B	○	△	×	△	×	×	10.5	15.3

## 【0042】実施例V-1(トナーV-Aの製造)

40

## 成分

## 重量部

ポリエチレンワックス(ハイワックス200P;三井石油化学社製)

20

パラフィンワックス(155;日本精蠟社製)

80

カーボンブラック(MA#8;三菱化成工業社製)

8

磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製)

20

上記材料を120℃で均一に熔融混合し、スプレードライヤーで造粒し、平均粒径8 $\mu$ mの微粉末(a)を得た。別にスチレン-n-ブチルメタクリレート樹脂(SBM73;三洋化成工業社製)100重量部に対し、下記化合物(1)1.0重量部をトルエン溶液中で高せん断攪拌によ

50

り充分溶解/分散させた後、前記微粉末(a)をトルエン溶液の固形分10重量部に対し、100重量部となるよう添加し、さらに、スプレードライヤーにより、噴霧乾燥して表面コーティングした後風力分級し、平均粒径8 $\mu$ mのカプセル粒子を得た。さらにここで得られた粒子

100重量部に対し疎水性シリカ0.1重量部(R-974;日本アエロジル社製)0.1重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーV-Aを得た。

#### 【0043】実施例V-2(トナーV-B)

実施例V-1における組成の内、磁性マグネタイトを添加しない以外は同様の組成方法により得られた微粉末100重量部に対し、MMA/iBMA(1/9)ポリマー微粒子MP-4951(綜研化学社製:平均粒径0.2 $\mu$ m、ガラス転移温度85℃)15重量部、第4級アンモニウム塩(TP-302;保土ヶ谷化学工業社製)1重量部さらに疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製)0.5重量部をヘンシェルミキサーに入れ、1,500rpmの回転数で2分間混合攪はんし、次に奈良機械製作所ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い7,200rpmで3分間処理を行い、さらに風力分級を行い平均粒径8 $\mu$ mのカプセル粒子を得た。ここで得られた粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.1重量部(R-974;日本アエロジル社製)0.1重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーV-Bを得た。

#### 【0044】評価

下記表5に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電の立ち上がり、帯電量、現像剤の凝集性、感光体汚染について評価した。結果を表5に示す。なお、以下の評価を行うにあたっては、市販の複写機EP-8600(ミノルタカメラ社製)を用いるようにした。

そして、これらの複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。各評価結果を表5に示す。

#### 帯電量

実施例I-1と同様の方法によった。

#### 現像剤の凝集性

現像剤の凝集性を評価するにあたっては、耐刷中の現像剤10gをサンプリングし、目開き106 $\mu$ mのふるいを用いてふるい、その残査量を測定した。残査が5wt%未満の場合を○、5wt%以上15wt%未満の場合を△、15wt%以上の場合を×としてランク付けを行った。

#### 感光体汚染

##### ①BS(ブラックスポット)

BSの評価においては、白紙画像をとり、A4紙1枚当りに存在する0.1mm以上の大きさの黒斑点の個数を計測し、黒斑点が無い場合を○、50個未満の場合を△、50以上の場合を×としてランク付けを行った。△以上で実用上問題のないレベルであるが○が望ましい。

##### ②フィルミング

フィルミングの評価においては、アルコールに浸漬した布で感光体を拭き、布が黒色に変色するかどうかで、フィルミング発生の有無を調べた。フィルミングが発生しなかった場合を○、発生した場合を×とした。

#### 【0045】

#### 【表5】

実施例	現像剤		フィルミング			BS			現像剤の凝集			帯電の立ち上がり	
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	3分	10分
比較例													
実施例 V-1	V-A	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	15.9	15.8
V-2	V-B	A	○	○	△	○	○	○	○	○	△	13.8	14.0
比較例 V-1	V-A	B	○	△	×	○	△	△	○	△	×	10.5	16.1

【0046】実施例V I-1(トナーの製造例V I-A) 40  
 芯粒子の製造方法  
 スチレン160g、ブチルメタクリレート90g、イソブチルアクリレート3g、低分子量ポリプロピレン(ビスコール605P;三洋化成工業社製)5g、ラウリルメルカプタン2g、シランカップリング剤(TSL8311;東芝シリコン社製)2g、カーボンブラック(#2300;三菱化成工業社製)10g、磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製)50g、アゾビスイソブチロニトリル6gをサンドスターにより混合して重合組成物を均一混合分散液に調製した。次に、分散安定剤として、

メチルセルローズ(メトセルK35LV;ダウケミカル社製)4wt%溶液60g、ジオクチルスルホサクシネートソーダ(ニッコールOTP-75;日光ケミカル社製)1wt%5g、ヘキサメタリン酸ソーダ(和光純薬工業社製)0.3gをイオン交換水650gに溶解した水溶液中にホモジェッター(特殊機化工業社製)を用い、上記の均一分散液を粒径が3~10 $\mu$ mとなる様にホモジェッターの回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。その懸濁液を四つ口フラスコに移し窒素置換した後、温度60℃、攪拌速度100rpmで24時間重合せしめて、ガラス転移温度(Tg)54℃、軟化点(T<sub>m</sub>)82℃、数平均分子量(M<sub>n</sub>)80



00、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ ) 24の芯粒子aを得た。

#### 微小粒子の製造方法

過硫酸アンモニウム 0.4gをイオン交換水 800に溶解せしめ、四つ口フラスコに移し窒素置換しながら、75℃に加温し、メチルメタクリレート 200g、メタクリル酸 8gに溶解したものを投入し、攪拌速度 300rpmで6時間重合せしめて、平均粒径 0.3  $\mu$ mの均一粒子aを得た。

#### 【0047】トナー粒子の製造方法

芯粒子aの 28wt%スラリー 800gに微小粒子aの 20wt%スラリーを 170g加え 1000gのイオン交換水に分散せしめ、過硫酸アンモニウムを 5g加えた。その分散液を四つ口フラスコに移し、窒素置換下 70℃、攪拌速度 160rpmで5時間反応し、濾過水洗した後、乾燥し、芯粒子a表面が微小粒子aで被覆された着色樹脂粒子を得た。ここで得られた着色樹脂微粒子を風力分級した後、着色樹脂微粒子 100重量部に対し、疎水性シリカ(R-972;日本アエロジル社製) 0.1重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて 1、000rpmで1分間処理することによりトナーV I-A

を得た。

【0048】実施例V I-2(トナーの製造例V I-B) 実施例V I-1の芯粒子組成においてカーボンブラック(#2300;三菱化成工業社製) 10g、磁性マグネタイト(EPT-1000;戸田工業社製) 50gに変えて赤色顔料(レーキレッドC;大日精化社製) 10gとする以外は同様の組成製法により、ガラス転移温度( $T_g$ ) 56℃、軟化点( $T_m$ ) 83℃、数平均分子量( $M_n$ ) 10,000、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ ) 26の芯粒子bを得た。また、微小粒子については、実施例1の微小粒子aを用い、実施例1のトナー粒子の製造方法と同様の組成、方法により、平均粒径 8  $\mu$ mの赤色トナーV I-Bを得た。

#### 【0049】評価

下記表6に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電の立ち上がり、帯電量、画像上のかぶり、クリーニング性について実施例I I-1と同様に評価した。結果を表6に示す。

#### 【0050】

#### 【表6】

実施例	現像剤		画像上のかぶり			クリーニング性			帯電の立ち上がり	
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	3分	10分
比較例	VI-A	A	○	○	○	○	○	○	-17.2	-17.3
実施例 VI-1	VI-A	A	○	○	○	○	○	○	-15.9	-16.1
比較例 VI-1	VI-A	B	○	△	△	○	×	×	-12.1	-18.9

## 【0051】実施例VII-1(トナーVII-Aの製造)

成分

スチレン

60g

n-ブチルメタクリレート

35g

メタクリル酸

5g

2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)

0.5g

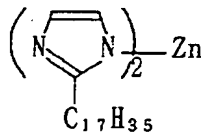
低分子量ポリプロピレン(ビスコール 605P;三洋化成工業社製) 3g

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機TKオートホモミキサー(特殊機工業社製)を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら、温

度60℃で6時間重合反応させ、平均粒径6μmの球状粒子を得た。これとは別に黒色分散染料(カヤロン・ブリエステルブラックS-CONC;日本化薬社製)10gを純水100mlに分散させ、これを上記懸濁重合粒子の

水分散液に加えた。この混合分散液を超音波振動子を併用し、激しく攪拌しながら、2℃/分の速度にて媒体を75℃まで加温し、この状態で1時間保持した。その後冷却し、濾過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6μmの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、下記構造式:

【化1】



を有する有機帯電制御剤1.0重量部並びに疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製)0.5重量部を調合し充分混合攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製;NHS-O型)を用い、周速60m/secで固定化処理を行った。この処理物100重量部に対し、疎水性シリカR-974(日本アエロジル社製;平均粒径17μm)0.1重量部に添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーVII-Aを得た。

【0052】実施例VII-2(トナーVII-Bの製造)

ポリエステル樹脂(NE-382;花王社製)100gを塩化メチレン/トルエン(8/2)の混合溶剤400gに溶解した。次に、分散安定剤としてメチルセルロース(メトセルK35LV;ダウケミカル社製)4%溶液60gジ

75;日光ケミカル社製)1%溶液5g、ヘキサメタリン酸ソーダ(和光純薬社製)0.5gをイオン交換水1,000gに溶解した水溶液中にTKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用い上記均一溶液を平均3~10μmとなるように回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。この懸濁液中に予めメタノールに充分微粒子状態となる様分散せしめた疎水性シリカ(R-974;日本アエロジル社製)を樹脂100重量部に対し1.0重量部並びに青色バット染料(ニホンレス・ブルーBC;住友化学工業社製)3重量部の割合で添加混合した。この混合分散液を超音波振動子を併用し、激しく攪拌しながら、2℃/分の速度にて媒体を80℃まで加温し、この状態で1時間保持した。その後冷却し、濾過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6μmの着色粒子を得た。さらにここで得られた着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーVII-Bを得た。

【0053】評価

下記表7に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電の立ち上がり、帯電量、不良帯電トナー量について評価した。なお、不良帯電の評価にあたっては、実施例I-1と同様に行なった。結果を表7に示す。

【0054】

【表7】

実施例 比較例	現像剤		帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			帯電不良トナー量(wt%)			帯電の立ち上がり	
トナー	サリチル	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	3分	10分	
実施例 VII-1	VII-A	A	17.8	18.1	17.9	1.2	0.9	1.0	17.5	17.9
VII-2	VII-B	A	-16.9	-17.3	-17.2	1.0	0.7	0.8	16.3	16.8
比較例 VII-1	VII-A	B	18.2	15.1	12.3	3.3	5.1	9.0	14.1	19.1

【0055】実施例VII-1(トナーVII-Aの製造)

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた1リットルのセ  
パラブルフラスコにエタノール溶液400重量部および  
純水50重量部を入れ、ポリアクリル酸(分子量25  
万)5重量部を少量ずつ攪拌しながら添加し、完全に溶  
解させた後、70℃に昇温した。さらに別にスチレン7  
0重量部、n-ブチルメタクリレート25重量部、メタ  
クリル酸5重量部、アゾビスイソブチロニトリル(\*

)重量部とグラフト化カーボンブラック(三菱化成工業  
社製)10重量部を充分均一に溶解・分散した溶液を調  
製し、前記のエタノール溶液に1時間かけて順次滴下し  
た後、12時間同温度に保ちながら重合を行い、平均粒

径6 $\mu\text{m}$ の粒子を得た。これとは別にサリチル酸金属錯  
体(E-84;オリエント化学工業社製)並びに疎水性酸  
化チタン(T-805;日本アエロジル社製)を1:1の重  
量比でエタノール中に充分分散させておく。ここで得ら  
れたサリチル酸金属錯体/酸化チタンの混合物を前述の  
粒子溶液を常温まで冷却した後、粒子分散系に粒子の固  
形分100重量部に対し1.5重量部添加後、さらに攪  
拌を続け粒子表面にサリチル酸金属錯体/酸化チタンを  
処理した。この後濾過/水洗を繰り返した上、スラ  
リー乾燥装置(デイスパーコート;日清エンジニアリング  
社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平  
均粒径6 $\mu\text{m}$ の着色粒子を得た。さらに、ここで得られ  
た着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量

部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にいて1,000rpmで1分間処理することによりトナーV I I I -Aを得た。

【0056】実施例V I I I -2(トナーV I I I -Bの製造)

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた1リットルのセパラブルフラスコにイソフタル酸199重量部、アジピン酸88重量部、1,6-ヘキサジオール142重量部、トリメチロールプロパン81重量部、パーサテイク酸グリシジルエステル(カージュラーE10;シェル化学社製)150重量部、キシレン18重量部を加え、180℃に昇温した後、3時間かけて220℃まで徐々に昇温し、同温度にて反応を続けて固形分酸価が4KOHmg/gになったところで反応を止めて冷却した。これとは別に、攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた1リットルのセパラブルフラスコに脱イオン水620重量部と重合度800、けん価度98%のポリビニルアルコール8重量部を加えて80℃に昇温した。別に調製した前記ポリエステル樹脂36重量部、スチレン58重量部、アクリル酸-n-ブチル20重量部、ジビニルベンゼン0.8重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル3.4重量部、メタクリル酸1.7重量部およびフタロシアン

顔料5重量部、亜鉛金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)3重量部アゾビスイソブチロニトリル4.0重量部を充分均一に混合分散後加え、80℃にて6時間攪拌しながら重合をおこなった。この後濾過/水洗を繰り返して行った上、スラリー乾燥装置(ディスペーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらにここで得られた着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーV I I I -Bを得た。

#### 【0057】評価

下記表8に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電量、飛散、画像上のかぶりについて評価した。なお、飛散についての評価には市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を用い、実施例I I I -1と同様に行なった。結果を下記表8に示す。

#### 【0058】

#### 【表8】

実施例 比較例	現像剤		帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			飛 散			画像上のかぶり		
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚
実施例 VIII-1	VIII-A	A	-15.1	-14.9	-15.3	○	○	○	○	○	○
VIII-2	VIII-B	A	-16.8	-16.5	-16.9	○	○	○	○	○	○
比較例 VIII-1	VIII-A	B	-10.9	-15.2	-18.3	○	△	△	○	△	×

## 【0059】実施例IX-1

40

成分

重量部

スチレン-n-ブチルメタクリレート

100

(軟化点: 132℃, ガラス転移点: 60℃)

カーボンブラック(三菱化成社製; MA#8)

8

低分子量ポリプロピレン(三洋化成社工業製; ビスコール550P)

5

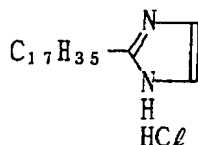
化合物(IX-A)(平均粒径: 0.8  $\mu\text{m}$ )

5

## 【0060】

【化2】

41



(IX-A)

【0061】上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらに、ジェットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径8μmの微粉末を得た。この微粉末10重量部に対し、  
10 疎水性シリカR-974(日本アエロジル社製;平均粒径17mμ)0.1重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより、トナーIX-Aを得た。

## 【0062】実施例IX-2

実施例IX-1において化合物(IX-A)に代えて下記

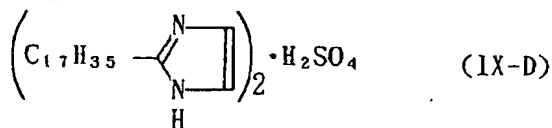
成分	重量部
スチレン	100
n-ブチルメタクリレート	35
メタクリル酸	5
2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.5
低分子量ポリプロピレン(ビスコール605P;三洋化成工業社製)	3
カーボンブラック(MA#8;三菱化成工業社製)	8

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数4,000rpmで攪拌しながら、温度60℃で6時間重合反応させ、平均粒径6μmの球状粒子を得た。これとは別に下記構造式の化合物(IX-C)および疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製)を1:1の重量比で1/1の比率で水/エタノール1/1(重量比)媒体中にてサンドミル(ペイントコンディショナー;レッドデビル社製)を用い予め粉碎しておく。ここで得られた分散溶液を上記トナー分散系にトナー固形分100重量部に対し3重量部添加後、さらに攪拌を続けトナー粒子表面に処理した。この後濾過/水洗を繰り返し行った後、この時得られたケーキ状の粒子を熱風乾燥機を用い80℃5時間乾燥することにより、粒子同士を凝集、特に1μm以下の超微粒子を3μm以上の粒子表面に固着、溶解させ、50μm~1mm程度とし、  
40

成分	重量部
ポリエステル樹脂(花王社製;NE-382)	100
フタロシアニン顔料(大日精化社製)	8
化合物(IX-D)	5

## 【0068】

## 【化5】



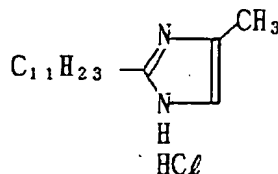
(IX-D)

42

構造の化合物(IX-B)とする以外は、同様の方法組成により、平均粒径8μmのトナーIX-Bを得た。

## 【0063】

## 【化3】



(IX-B)

## 【0064】比較例IX-1

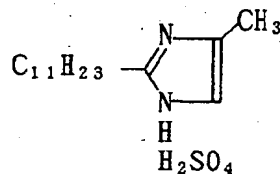
実施例IX-1において化合物(IX-A)に代えてニグロシン系染料(ボントロンN-01;オリエント化学工業社製)とする以外は、同様の方法組成により、平均粒径8μmのトナーIX-Cを得た。

## 【0065】実施例IX-3

100μm~2mm程度のトナーの凝集体を得た。これをクリプトロンシステム(川崎重工業社製:KTM-X型)10,000rpmにて解砕/表面改質処理を行い、さらにここで得られた解砕粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより平均粒径6μmのトナーIX-Dを得た。

## 【0066】

## 【化4】



(IX-C)

## 【0067】実施例IX-4

【0069】上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらに、ジェットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径7μmの微粉末を得た。この微粉末100重量部に対し  
50 疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)

並びに疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製) 0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーIX-Eを得た。

#### 【0070】比較例IX-2

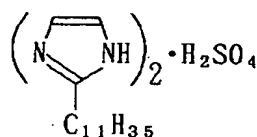
実施例IX-4において化合物(IX-D)に代えて第4級アンモニウム塩(P-51;オリエント化学工業社製)とする以外は、同様の方法組成により、平均粒径7 $\mu$ mのトナーIX-Fを得た。

#### 【0071】実施例IX-5

ポリエステル樹脂(NE-382;花王社製)100gを塩化メチレン/トルエン(8/2)の混合溶剤400gに溶解し、フタロシアニン顔料5gおよび亜鉛金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)5gをボールミルに入れ3時間混合し分散させ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤としてメチルセルロース(メトセルK35LV;ダウケミカル社製)4%溶液60gジオクチルスルホサキシネートソーダ(ニッコールOTP75;日光ケミカル社製)1%溶液5g、ヘキサメタリン酸ソーダ(和光純薬社製)0.5gをイオン交換水1000gに溶解した水溶液中にTKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用い上記均一分散液を平均3~10 $\mu$ mとなるように回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。その後、濾過/水洗を繰り返し行なった後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、下記構造の化合物(IX-F)1.0重量部並びに酸化チタン(A)(\*) 0.5重量部を調合し充分混合攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製;NHS-0型)を用い、周速60m/secで固定化処理を行った。さらにここで得られた着色粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーIX-Gを得た。

#### 【0072】

##### 【化6】



#### 【0073】評価

下記表9に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電性、低帯電性トナー量、環境安定性、画質評価、透光性について評価した。結果を表9に示した。帯電性(帯電量および帯電量の差) 帯電量[ $\mu$ C/g]及び低帯電性トナー量[重量%]を求め

るにあたっては、各静電潜像現像用トナーに対して、各キャリアをトナー/キャリア=3/97(Tc=3wt%)、5/95(Tc=5wt%)、8/92(8wt%)の重量割合になるようにして加え、これらをそれぞれ50ccのポリ瓶に入れて回転架台により120rpmで30分間回転させて、各静電潜像現像用トナーを用いた現像剤を調製した。帯電量[ $\mu$ C/g]を測定するにあたっては、精密天秤で計量した現像剤1gをそれぞれ導電性スリーブ(1)の表面全体に均一になるように載せると共に、この導電性スリーブ(1)内に設けられたマグネットロール(2)の回転数を100rpmにセットした。そして、バイアス電源(3)よりバイアス電圧をトナーの帯電電位と逆に3KV印加し、30秒間上記導電性スリーブ(1)を回転させ、この導電性スリーブ(1)を停止させた時点での円筒電極(4)における電位Vmを読み取ると共に、上記導電性スリーブ(1)からこの円筒電極(4)に付着したトナーの重量を精密天秤で計量して、各トナーの平均帯電量[ $\mu$ C/g]を求めた。Tc=5wt%の時の平均帯電量を帯電量として示した。Tc=8wt%とTc=3wt%の時の差を求め帯電量の差を測定し、その差が10 $\mu$ C/g以下のときを「○」、10 $\mu$ C/g以上のときを「×」としてランク付けを行なった。

#### 【0074】低帯電性トナー量

また、この各トナーの低帯電性トナー量[wt%]を測定するにあたっては、導電性スリーブ(1)にバイアス電圧を印加させずにグラウンドに落し、この状態で上記と同様にして測定を行い、導電性スリーブ(1)上に載せた全トナー量に対して、どれだけの量のトナーが円筒電極(4)に飛ばされたかを測定して、各トナーの低帯電性トナー量[wt%]を求め、以下のごとくランク付した。低帯電性トナー量が3wt%以下のときを「○」、3~5wt%のとき「△」、5wt%以上のとき「×」とした。

#### 【0075】帯電量(Q/M)の環境安定性

トナー2gと、キャリア28gとを50ccのポリ瓶に入れ回転架台にのせて1,200rpmで20分間回転させて、現像剤を調製した。この現像剤を5℃、相対湿度15%下に24時間曝した後の帯電量を測定した。さらに35℃、相対湿度85%下に24時間曝した後の帯電量を測定し、両者の差をもって帯電量の環境安定性の評価とした。差が3[ $\mu$ C/g]以下が○、3~6[ $\mu$ C/g]が△、6[ $\mu$ C/g]以上が×とした。

#### 【0076】画出し評価

表9に示す所定のトナーおよびキャリアをトナー/キャリア=5/95の割合で混合し、2成分系現像剤を調製した。この現像剤を用い、実施例IX-1~IX-3、比較例IX-1、IX-3に対し、EP-490Z(ミノルタカメラ社製)を用いて表9に示す各種画像評価を行った。また、実施例IX-4、IX-5および比較例IX-2に対しては、EP-4321(ミノルタカメラ社製)の定着器を、オイル塗布方式に改良したものをを用い



た。

(1)画像上のかぶり

前記した通り各種トナーおよびキャリアの組合せにおいて、上記複写機を用いて画出しを行った。画像上のかぶりについては、白地画像上のトナーかぶりを評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

(2)耐刷テスト

B/W比6%のチャートを用い実施例IX-1~IX-3、比較例IX-1、IX-3については10万枚の耐  
刷テストを行い、また実施例IX-4、IX-5、比較  
例IX-2については1万枚の耐刷テストを行ない画像

およびかぶりの評価を行った。結果を表9に示す。表中、○は実用上使用可能領域であり、×は実用上問題となる領域であることを意味する。

(3)透光性

実施例IX-4、IX-5および比較例IX-2においては、透光性テストも行った。透光性は、OHPシート上の定着画像をOHPプロジェクターにて投影した際の投影像における色の鮮やかさを目視により評価した。結果を表9に示した。表中、○は色再現面で実用上使用可能領域を意味する。

【0077】

【表9】

実施例 /比較例	トナー	色調	帯電性		低帯電性トナー量			環境 安定性	画質評価		透光性
			帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電量 の差	Tc=3 wt%	Tc=5 wt%	Tc=8 wt%		初期	耐刷後	
比較例 IX-1	IX-A	A	18	○	○	○	○	○	○	○	
IX-2	IX-B	A	16	○	○	○	○	○	○	○	
IX-3	IX-D	A	20	○	○	○	○	○	○	○	
IX-4	IX-E	A	16	○	○	○	○	△	○	○	○
IX-5	IX-G	A	19	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例 IX-1	IX-C	A	19	×	○	△	×	△	○	×	
IX-2	IX-F	A	21	×	○	△	×	×	○	×	○
IX-3	IX-A	B	19	×	○	×	×	×	○	×	

## 【0078】実施例X-1

40

成分

重量部

スチレン-n-ブチルメタクリレート

100

(軟化点: 132℃, ガラス転移点: 60℃)

カーボンブラック(三菱化成社製; MA # 8)

8

低分子量ポリプロピレン(三洋化成社工業製; ビスコール550P)

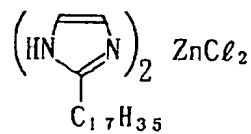
5

化合物(X-A)(平均粒径: 0.8  $\mu\text{m}$ )

5

## 【0079】

【化7】



[X-A]

【0080】上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらに、ジェットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径8 $\mu$ mの微粉末を得た。この微粉末100重量部に対し、疎水性シリカR-974(日本アエロジル社製;平均粒径17 $\mu$ m)0.1重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することにより、トナーX-Aを得た。

#### 【0081】実施例X-2

実施例X-1において化合物(X-A)に代えて化合物(X-B)とする以外は、同様の方法組成により、平均粒径8 $\mu$ mのトナーX-Bを得た。

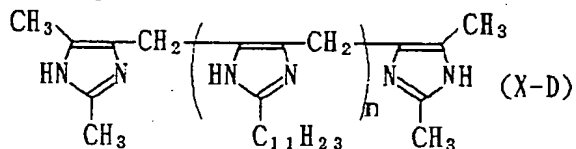
成分	重量部
スチレン	100
n-ブチルメタクリレート	35
メタグリル酸	5
2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.5
低分子量ポリプロピレン(ビスコール605P;三洋化成工業社製)	3
カーボンブラック(MA#8;三菱化成工業社製)	8

上記の材料をサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら、温度60℃で6時間重合反応させ、平均粒径6 $\mu$ mの球状粒子を得た。これとは別に下記構造式を有する化合物(X-C)および疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製)を1:1の重量比で水/エタノール1/1(重量比)媒体中にてサンドミル(ペイントコンディショナー;レッドデビル社製)を用い予め粉碎しておく。ここで得られた分散溶液を上記トナー分散系にトナー固形分100重量部に対し3重量部添加後、さらに攪拌を続けトナー粒子表面に処理した。その後濾過/水洗を繰り返した後、この時得られたケーキ状の粒子を熱風乾燥機を用い80℃5時間乾燥することにより、粒子同士を凝集、特に1 $\mu$ m以下の超微粒子を3 $\mu$ m以上の粒子表面に

成分	重量部
ポリエステル樹脂(花王社製:NE-382)	100
フタロシアニン顔料(大日精化社製)	8
化合物(X-D)	5

#### 【0087】

##### 【化10】



【0088】上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらに、ジ

#### 【0082】

##### 【化8】



[X-B]

#### 【0083】比較例X-1

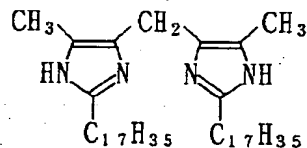
実施例X-1において化合物(X-A)に代えてニグロシン系染料(ボントロンN-01;オリエン化学工業社製)とする以外は、同様の方法組成により、平均粒径8 $\mu$ mのトナーX-Cを得た。

#### 【0084】実施例X-3

固着、溶融させ、50 $\mu$ m~1mm程度とし、100 $\mu$ m~2mm程度のトナーの凝集体を得た。これをクリプトロンシステム(川崎重工業社製 KTM-X型)10,000rpmにて解砕/表面改質処理を行い、さらにここで得られた解砕粒子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーX-Dを得た。

#### 【0085】

##### 【化9】



(X-4)

#### 【0086】実施例X-4

エットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径7 $\mu$ mの微粉末を得た。この微粉末100重量部に対し疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性アルミナ(RX-C;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーX-Eを得た。

#### 比較例X-1

実施例X-4において化合物(X-A)に代えて第4級アンモニウム塩(P-51;オリエン化学工業社製)とす

る以外は、同様の方法組成により、平均粒径  $8\ \mu\text{m}$  のトナー X-C を得た。

#### 【0089】実施例 X-5

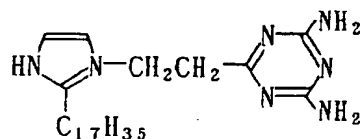
ポリエステル樹脂 (NE-382; 花王社製) 100g を塩化メチレン/トルエン (8/2) の混合溶剤 400g に溶解し、フタロシアニン顔料 5g および亜鉛金属錯体 (E-84; オリエン化学工業社製) 5g をボールミルに入れ 3 時間混合し分散させ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤としてメチルセルロース (メトセル K35LV; ダウケミカル社製) 4% 溶液 60g ジオクチルスルホサクシネートソーダ (ニコール OTP75; 日光ケミカル社製) 1% 溶液 5g、ヘキサメタリン酸ソーダ (和光純薬社製) 0.5g をイオン交換水 1000g に溶解した水溶液中に TK オートホモミキサー (特殊機化工業社製) を用い上記均一分散液を平均  $3\sim 10\ \mu\text{m}$  となるように回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。この後、濾過/水洗を繰り返し行なった後、スラリー乾燥装置 (ディスパーコート; 日清エンジニアリング社製) により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径  $6\ \mu\text{m}$  の着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子) 0.5 重量部を調合し充分混合攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステム (奈良機械製作所社製; NHS-0 型) を用い、周

速  $60\text{m/sec}$  で固定化处理を行った。さらにここで得られた着色粒子 100 重量部に対し疎水性シリカ 0.3 重量部 (H-2000; ワッカー社製) 並びに疎水性酸化チタン (T-805; 日本アエロジル社製) 0.5 重量部を添加しヘンシェルミキサー (三井三池化工機社製) にて 1,000rpm で 1 分間処理することによりトナー X-F を得た。

#### 【0090】

##### 【化 11】

10



(X-F)

#### 【0091】評価

下記表 10 に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電性 (帯電量、帯電量の差)、低帯電性トナー量、環境安定性、画質、透光性について、実施例 IX-1 と同様に行なった。結果を表 10 に示す。

20

#### 【0092】

##### 【表 10】

実施例 /比較例	トナー	色相	帯電性		低帯電性トナー量			環境 安定性	画質評価		透光性
			帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電量 の差	Tc=3 wt%	Tc=5 wt%	Tc=8 wt%		初期	耐刷後	
実施例 X-1	X-A	A	16	○	○	○	○	○	○	○	
X-2	X-B	A	15	○	○	○	○	○	○	○	
X-3	X-D	A	18	○	○	○	○	○	○	○	
X-4	X-E	A	16	○	○	○	○	△	○	○	○
X-5	X-G	A	15	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例 X-1	X-C	A	19	×	○	△	×	△	○	×	
X-2	X-F	A	21	×	○	△	×	×	○	×	○
X-3	X-A	B	19	×	○	×	×	×	○	×	

## 【0093】実施例XI-1(トナーXI-Aの製造) 40

## 成分

## 重量部

- ・スチレン-メチルメタクリレート樹脂 100
- (軟化点: 138℃, ガラス転移点: 65℃)
- ・低分子量ポリエチレン(ハイワックス220P; 三井石油化学工業社製) 3
- ・カーボンブラック(MA#8; 三菱化成工業社製) 8
- ・クロム錯塩型アゾ染料 3
- (S-34; オリエント化学工業社製)

上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロールで混練した。得られた混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらにジェットミ

ルで微粉碎した。次に風力分級し、平均粒径8 $\mu\text{m}$ の黒色粒子を得た。ここで得られたトナーをトナーXI-Aとする。さらに、ここで得られた粒子100重量部に対

し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて、1,000rpmで1分間処理して、黒色トナー

成分	重量部
・スチレン	70
・n-ブチルメタクリレート	28
・メタクリル酸	2
・2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業社製 1級)	0.5
・カーボンブラック(MA#8)	10
・低分子量ポリエチレン(ハイワックス110P;三井石油化学工業社製)	3
・第4級アンモニウム塩(P-51;オリエント化学工業社製)	3

上記材料を、サンドスターにより充分混合して、重合性組成物を調製した。この重合組成物を濃度3重量%のアラビアゴム水溶液中で攪拌器T.K.オートホモミキサー(特殊機化工業社製)により、回転数4,000rpmで攪拌しながら、温度60℃で6時間重合反応させ、さらに温度90℃に昇温して重合反応させた。重合反応終了後、反応系を冷却して5回水洗後、ろ過し乾燥して球状

成分	重量部
・スチレン	60
・n-ブチルメタクリレート	35
・メタクリル酸	5
・2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.5
・低分子量ポリエチレン(サンワックス131P;三洋化成工業社製)	3
・カーボンブラック(MA#8)	10

上記材料をサンドスターにより混合して重合性組成物を調製した。この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら、温度60℃で6時間重合反応させ、平均粒径6μmの球状粒子を得た。これとは別にサリチル酸金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)を1:1の重量比で水媒体中にてサンドミル(ペイントコンディショナー;レッドデビル社製)を用い予め粉碎しておく。ここで得られたサリチル酸金属錯体/酸化チタンの混合物を上記トナー分散系にトナー固形分100重量部に対し1.5重量部添加後、さらに攪拌を続けトナー粒子表面にサリチル酸金属錯体/酸化チタンを処理した。その後濾過/水洗を繰り返し行った後、この時得られたケーキ状の粒子を熱風乾燥機を用い80℃5時間乾燥することにより、粒子同士を凝集、特に1μm以下の超微粒子を3μm以上の粒子表面に固着、溶融させ、50μm~1mm程度とし、100μm~2mm程度のトナーの凝集体を得た。これをクリプトロンシステム(川崎重工工業社製;KTM-X型)10,000rpmにて解砕/表面改質処理を行い、平均粒径6μmの解砕粒子を得、さらにここで得られた解砕粒

を得た。

#### 【0094】実施例XI-2(トナーXI-Bの製造)

粒子を得た。得られた球状粒子をささに風力分級し、平均粒径6μmの黒色粒子を得た。さらに、ここで得られた粒子100重量部に対して疎水性シリカ0.3重量部(H-2000)を添加し、実施例XI-1と同様の方法で、後処理を行い黒色トナーを得た。得られたトナーをトナーXI-Bとする。

#### 【0095】実施例XI-3(トナーXI-Cの製造)

子100重量部に対し疎水性シリカ0.2重量部(H-2000;ワッカー社製)を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりトナーXI-Cを得た。

#### 【0096】評価

下記表11に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電量、飛散、フィルミング、画像上のかぶりについて評価した。また、上記の評価を行うにあたっては、上記実施例XI-1、XI-3及び比較例XI-1の現像剤に対しては、市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を用い、一方、実施例XI-2及び比較例XI-2の現像剤に対しては、市販の複写機EP-8600(ミノルタカメラ社製)を用いるようにした。そして、これらの複写機を使用して、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて10万枚の耐刷試験を行い、初期、1万枚、10万枚の試験時において各評価を行った。各評価結果を表11に示す。なお、画像上のかぶりについては実施例II-1と同様に評価した。飛散については実施例III-1と同様に評価した。フィルミングについては実施例V-1と同様に評価した。

#### 【0097】

#### 【表11】

実施例	現像剤	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			飛 散			フィルミング			画像上のかぶり		
		初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚
比較例	トナー												
比較例	XI-A	-16.0	-15.9	-16.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例	XI-1												
XI-2	XI-B	18.3	18.5	18.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○
XI-3	XI-C	-16.1	-16.0	-16.2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例	XI-1	-17.9	-12.1	-10.5	○	△	×	○	△	×	○	△	×
XI-2	XI-B	19.2	13.1	9.5	○	△	×	○	△	×	○	△	×

## 【0098】実施例XII-1(トナーXII-Aの製造 40 造)

疎水性溶剤を媒体とする樹脂溶液I-Aの製造

成分

ポリエステル樹脂(花王社製;タフトンNE-382)

重量部

100

ブリリアントカーミン6B (C.I.15850)

3

亜鉛金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)

5

上記材料を塩化メチレン400重量部に均一に分散溶解

することにより溶液I-A(粘度10.2cp)を得た。

水溶液II-Aの調製

成分

重量部

蒸留水

100

ポリビニルアルコール(重合度500;和光純薬工業社製)

2

## ラウリン酸ナトリウム

上記材料を混合し均一に溶解することにより溶液 I I - A (粘度 4.1cp) を得た。

【0099】TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)で20℃、4000rpmの条件下で攪拌している50容量部の溶液 I - A へ、溶液 I I - A を徐々に添加した。溶液 I I - A を100容量部添加したところ転相が生じた。その時点で、溶液 I I - A の添加を止め、さらに10分間攪拌を続けた。攪拌終了後、得られた分散液を蒸留水中に投入した。さらにこの懸濁液中に予めメタノールに分散せしめた疎水性シリカ(OX50:日本アエロジル社製)を樹脂100重量部に対し1.0重量部の割合で添加混合し、懸濁粒子表面にシリカ微粒子を付着させた。その後、系を50℃に保ちながら、約500rpmで攪はんし、塩化メチレンを蒸発させた。この後、濾過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりシアントナーX I I - A を得た。

【0100】実施例X I I - 2(トナーX I I - Bの製造)

実施例X I I - 1の疎水性溶剤を媒体とする樹脂溶液 I - A の製造においてサリチル酸金属錯体(E-84;オリエント化学工業社製)を添加しない以外は同様の組成方法により、樹脂溶液 I - B (粘度10.0cp) を得た。また実施例X I I - 1の溶液 I I - B との組合せで以下の通りトナーを製造した。TKオートホモミキサー(特殊

機化工業社製)で20℃、4000rpmの条件下で攪拌している50容量部の溶液 I - B へ、溶液 I I - A を徐々に添加した。溶液 I I - A を100容量部添加したところ転相が生じた。その時点で、溶液 I I - A の添加を止め、さらに10分間攪拌を続けた。攪拌終了後、得られた分散液を蒸留水中に投入した。その後、系を50℃に保ちながら、約500rpmで攪拌し、塩化メチレンを蒸発させた。この後、濾過/水洗を繰り返し行った後、スラリー乾燥装置(ディスパーコート;日清エンジニアリング社製)により粒子の乾燥を行いさらに風力分級を行い平均粒径6 $\mu$ mの着色粒子を得た。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、サリチル酸金属錯体(E-84;日本アエロジル社製)0.5重量部を調合し充分混合攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製;NHS-0型)を用い、周速60m/secで固定化処理を行った。さらに、ここで得られた着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ0.3重量部(H-2000;ワッカー社製)並びに疎水性酸化チタン(T-805;日本アエロジル社製)0.5重量部を添加しヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)にて1,000rpmで1分間処理することによりシアントナーX I I - B を得た。

## 【0101】評価

下記表12に示したトナーおよびキャリアの組み合わせにおいて、帯電量、飛散、画像上のかぶりについて実施例X I - 1と同様に評価した。なお、評価機としては、市販の複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社製)を使用した。各評価結果を表12に示す。

## 【0102】

## 【表12】



実施例	現像剤		帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			飛 散			画像上のかぶり		
	トナー	キャリア	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚	初期	1万枚	10万枚
比較例 XII-1	XII-A	A	-16.9	-17.1	-17.0	○	○	○	○	○	○
実施例 XII-2	XII-B	A	-17.5	-17.3	-17.4	○	○	○	○	○	○
比較例 XII-1	XII-A/B		-19.3	-15.1	-13.0	○	△	△	△	△	×

## 【0103】

【発明の効果】本発明の現像剤は耐久性、耐スペント性、耐環境性に優れ、長期に渡って安定した帯電性を有し、トナー飛散、かぶり等の生じない良好な複写画像を形成することができる。

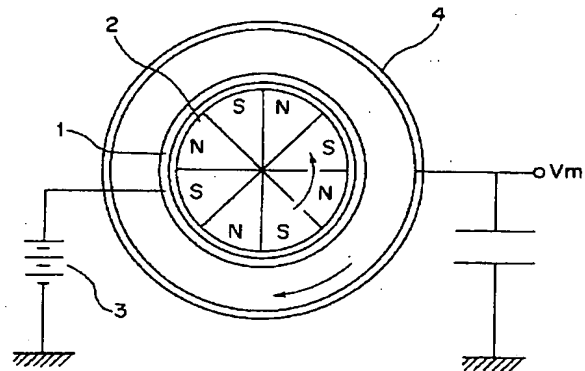
## 【図面の簡単な説明】

40 【図1】 帯電量を測定する装置の該略構成を示す図である。

## 【符号の簡単な説明】

1：導電性スリーブ、2：マグネットロール、3：バイアス電源  
4：円筒電極

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 吉江 直樹  
 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 小林 誠  
 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内